

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

AM - 91-122538/17

AM- C91-052954

XRPX- N91-094124

TI - Heat shrinking multi-ply film for packaging meat - has at least one layer of aliphatic polyamide and non-crystalline polyamide resins

DC - A94 A23 A92 P73

PA - (GNZE) GUNZE KK

NP - 1

PN - J03063133-A 91.03.19 (9117) (JP)

PR - 89.08.01 89JP-200814

AP - 89.08.01 89JP-200814

IC - B32B-007/02 B32B-027/34

AB - (J03063133)

A heat shrinking multi-ply film contains at least one layer made of 60-95 wt.% of an aliphatic polyamide resin and 40-5 wt.% of a non-crystalline polyamide resin.

Prefer. heat shrinking multi-ply film has a tube shape which contains at least three layers as a basic structure of the above polyamide type polymer layer, a resin layer with gas barrier properties, and a modified polyolefin resin, in this order from the outside to the inside of the film.

Prefer. the aliphatic polyamide is nylon 6, 66, etc. are prefer. the non-crystalline polyamide is polymers or terpolymers produced from dicarboxylic acids of terephthalic acid, isophthalic acid, etc. and diamines of hexamethylene diamine, etc. The gas barrier property resin includes nylon 6, polyacrylonitrile, poly(vinylidene chloride), etc. The modified polyolefin includes PE, PP, polybutene, etc. modified with maleic acid, fumaric acid, etc.

USE/ADVANTAGE - For packaging meat. The film has high heat shrink properties and tightly packages meat etc., preventing juice from being sepd.. (5pp Dwg.No.9/1)

⑪ 公開特許公報(A) 平3-63133

⑫ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)3月19日

B 32 B 27/34
7/02

1 0 6

7016-4F
6804-4F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 熱収縮性多層フィルム

⑮ 特 願 平1-200814

⑯ 出 願 平1(1989)8月1日

⑰ 発 明 者 三 田 明 滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社守山工場内

⑰ 発 明 者 沢 井 省 三 滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社守山工場内

⑰ 発 明 者 栗 生 裕 樹 滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社守山工場内

⑰ 発 明 者 山 岡 隆 社 滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社守山工場内

⑱ 出 願 人 グンゼ株式会社 京都府綾部市青野町膳所1番地

明 細 書

1. 発明の名称

熱収縮性多層フィルム

2. 特許請求の範囲

1) 多層フィルムにおける少なくとも一層が脂肪族系ポリアミド樹脂80～95重量%と非晶質系ポリアミド樹脂40～50重量%とを含有するポリアミド系重合体であることを特徴とする熱収縮性多層フィルム。

2) 多層フィルムがチューブ状であり、外側から順に脂肪族系ポリアミド樹脂80～95重量%と非晶質系ポリアミド樹脂40～50重量%とを含有するポリアミド系重合体層、ガスバリアー性樹脂層、炭性ポリオレフィン系樹脂層の少なくとも三層を基本構成とすることを特徴とする熱収縮性多層フィルム。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は熱収縮率が改良された熱収縮性多層フィルムに関する。

<従来の技術>

従来よりポリアミド系樹脂層を含む熱収縮性多層フィルムは食品包装分野において散見されるが、これらは、ポリアミド系樹脂として主にナイロン6、ナイロン66等の樹脂族系ポリアミド樹脂を用いていた。こうした脂肪族系ポリアミド樹脂を用いた熱収縮性多層フィルムはガスバリアー性、強靱性等に優れており、食肉用包装材料等として多用されてきた。

<発明が解決しようとする問題点>

しかし乍ら上記した熱収縮性多層フィルムは脂肪族系ポリアミド樹脂をその少なくとも一層に用いているため、必要なガスバリアー性、強靱性等を得るためにはある程度の厚さが必要となるが、そうするとどうしても延伸性、熱収縮性がもう一つ十分でなくなり、用途の拡大を図る上で問題となっていた。

<問題点を解決するための手段>

本発明者は延伸性に優れ、かつ熱収縮性に優れる多層フィルムを提供すべく種々検討を繰り返

した結晶性について本発明に関連したもので、その特徴とするところは熱収縮性多層フィルムにおける少なくとも一層が脂肪族系ポリアミド樹脂60～95重量%と非晶質系ポリアミド樹脂40～5重量%とを含有するポリアミド系重合体により構成されてなる点にある。

次に本発明における問題点を解決するための手段を述べることとする。

本発明に係る樹脂族系ポリアミド樹脂とはナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン12などの他にナイロン6-66共重合体、ナイロン6-610共重合体などのコポリアミドを例示することができ、主として芳香族環を有しない構造のものならば、特に制限はない。

また非晶質系ポリアミド樹脂とは、結晶性がないものか、結晶性の乏しいものを総称しており、一般には主として芳香族環を有する半芳香族性のポリアミドを例示できる。具体的にはテレフタル酸、イソフタル酸等の

る。多層化する際、他の層として使用する樹脂は特に制限はなく、各種の樹脂層を適宜に組み合わせて用いればよい。通常用いられる樹脂としてはポリオレフィン系樹脂層を先ず例示できる。こうしたポリオレフィン系樹脂としては、例えばオレフィン類の単独重合体、相互共重合体、他の共重合可能なモノマー例えば他のビニル系モノマー等との共重合体及びこれらの実性共重合体等を例示できる。具体的には例えば低密度から高密度に亘る各種密度のポリエチレン（線状低密度ポリエチレンを含む）、ポリプロピレン、ポリブテン、これらの相互共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、実性ポリオレフィン系樹脂等を例示できる。ここで実性ポリオレフィン系樹脂としては、上記オレフィン類の単独又は共重合体等に例えばマレイン酸、フマル酸、アクリル酸等の不飽和カルボン酸又はその酸無水物、エステル若しくは全炭素等の誘導体を共重合例えばグラフト共重合した実性重合体を代表的なものとして例示で

キカルボン酸とヘキサメチレンジアミン等のジアミンとの重合体、三元共重合体等を例示できるが特に制限はない。こうした非晶質系ポリアミド樹脂は蒸発時のガスバリアー性に優れ、例えばある種の非晶質系ポリアミドはその25 μm フィルムの0%RHの酸素透過度が39cc/m²・24hr（23℃）、100%RHでは17cc/m²・24hr（23℃）程度の値を確保することもできる。

本発明に係る多層フィルムとしては、その少なくとも一層が、脂肪族系ポリアミド樹脂と非晶質系ポリアミド系樹脂を特定量含むポリアミド系重合体であればよい。またかかる多層フィルムの厚さについては、特に制限はないが、通常は30～100 μm 、好ましくは40～70 μm 程度を例示できる。尚前記したポリアミド系重合体中にはその他適宜の第三成分が添加されていてもよいことに差しつかえない。

この際、多層フィルムの構成としては2層以上、好ましくは3～6層程度のものを例示でき

き、上記実性重合体の単独又は他の成分、例えば他のポリオレフィン系樹脂との混合物等も前記実性ポリオレフィン系樹脂の中に含まれる。この際特に好ましいポリオレフィン系樹脂は低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、アイオノマー樹脂、実性ポリオレフィン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体等である。上記ポリオレフィン系樹脂は単独で或は2種以上混合して用いられ得る。こうしたポリオレフィン系樹脂からなる層は必要ならばヒートシール層として使用することも可能であり便利である。

またガスバリアー性樹脂も他の層に用いられる樹脂の一つとして例示でき、こうしたガスバリアー性を有する樹脂には、ナイロン6、ナイロン66、これらの共重合体等の脂肪族系ポリアミド樹脂（ナイロン）、芳香族系ポリアミド樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体（例えばエチレン含有量20～80モル%、けん化度90%以上のエチレン-酸酢酸ビニル共重合体）

ん化物)等を例示することができ、更にはポリエステル系樹脂等も例示できる。

こうした多層フィルムの中でより好ましい電極としてはチューブ状フィルムであつて、かつ外側から順に本発明に係るポリアミド系重合体層、ガスバリアー性樹脂層、定性ポリオレフィン系樹脂層の少なくとも三層を基本構成とするものを例示でき、こうした多層フィルムは基本構成さえ満たしていれば他はいかなる層構成であつても差しつかえない。

多層チューブを構成する各層の樹脂として種々の組合わせを採用できることは以上の説明で明らかであるが、更に好ましい組合わせ例を例示すると以下の通りである。尚下記において各アルファベット記号は下記の樹脂を表示するものとし、チューブ状フィルムの場合には最初の記号を外層とする。また、アンダーラインは請求の範囲第2項に係る基本構成を示す。

A: 本発明のポリアミド系重合体

B: 定性ポリオレフィン系樹脂

C: ポリオレフィン系樹脂

D: A層に用いる重合体以外のガスバリアー性樹脂

A/B/C、A/D/C、

B/A/B、B/D/B、A/D/B、

B/A/B/C、B/D/B/C、

A/D/B/C、A/B/D/B、

B/D/A/B、B/A/D/B、

C/B/D/B/C、A/B/D/B/C、

B/A/D/B/C、B/D/A/B/C、

B/D-./D-./B/C、D/A/B/C、

A/B/C-./C-。

尚上記においてC-、及びC-は夫々異なるポリオレフィン系樹脂を、D-、及びD-は夫々異なるガスバリアー性樹脂を示す。

上記組合せにおいてBをアイオノマー樹脂に代えたもの、また最外層を塩化ビニリデン系樹脂(1)におきかえたもの又は塩化ビニリデン系樹脂を更にコートしたものも包含される。またDとしてエチレン-ビニルアルコール共重合体、脂肪

族系ポリアミド樹脂(この場合、できるだけ薄くしないと熱収縮性を阻害する恐れがあり、3~10μm程度の厚さを例示できる。)、塩化ビニリデン系樹脂を使用することもできる。

本発明は共押出等適宜の装置を用いインフレーション法によりチューブ状フィルム、もしくは共押出下ダイ法によりフラット状フィルム等として成膜すればよいが、特に制限はない。しかしながら熱収縮性を有する必要がある、更に必要ならばガスバリアー性を有するものが好ましく、熱収縮性については特に制限はないが、例えば80℃での湯水に30秒浸漬した際に走行方向に20%以上、走行方向と直角方向に20%以上、好ましくは前者、後者共に25~40%程度の熱収縮率のものを好適なものとして例示できる。

熱収縮性を付与せしめるためには延伸を行う必要がある、延伸については成膜-冷却後再加熱して行う方法を例示でき、成膜と延伸を連続で行うも、別工程で行うもどちらでもよい。更に溶融延伸法、即ち押出し製膜と延伸とを同時に行う方法

により熱収縮性を付与してもよい。延伸倍率も特に制限はないが、例えば縦、横各々に2.0~5.0倍、好ましくは2.5~4.0倍程度を例示でき、延伸温度も特に制限はないが、通常は60~100℃、好ましくは70~90℃程度を例示できる。

本発明に係る熱収縮性多層フィルムの用途としては食肉、加工肉、レトルト食品、水物食品等、食品用包装材料、その他各種包装材料をあげることができ、また深絞り容器等に加工することも可能である。このように用途は各方面に渡っており特に制限はない。包装形態としてはヒートシールにより袋状としても、またクリップ等の金具により封鎖してもよく特に制限はないが、チューブ状フィルムの場合には所定の寸法にカットするだけで包装材料として使用することもでき、便利である。

以上是本発明の好ましい実施態様を例示したもので、本発明はかかる記載に制限を受けることなく、あらゆる実施態様を取ることが可能であ

る。

<実施例1>

外層から順に、ナイロン6-66共重合体70重量%と非晶質系ポリアミド樹脂30重量%を含有するポリアミド系重合体層、エチレン含有量44セル%、けん化度99%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物層および定性エチレン-酢酸ビニル共重合体を含有する樹脂層となるように共押出し、インフレーション成形してなるチューブ状フィルムを温度80℃で縦、横付々3.0×2.8倍にインフレーション延伸を行い、第1図実施例に示す如き、熱収縮率を有する多層熱収縮性フィルムを得た。この際熱収縮率は品水耐、30秒浸漬時の横方向の値である。

尚、各層の厚さは外層から12/10/28μmである。

<比較例1>

実施例1における外層としてナイロン6-66共重合体のみからなるポリアミド層を用いる以外、実施例1と同様にして、熱収縮性多層フィル

合体けん化物層、定性低密度ポリエチレンを含む樹脂層および酢酸ビニル含有量10重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体層からなる五層フィルムをチューブ状に共押出成形し、しかる後温度80℃で、縦横、3.0×3.0倍にインフレーション法により同時2軸延伸を行なって80℃、品水耐、30秒における熱収縮率が縦方向に32%、横方向に30%のフィルムを得た。こうして得たフィルムの厚さは外層から順に5/15/10/5/10μmであった。

<発明の効果>

本発明は多層フィルムにおける少なくとも一層に特定のポリアミド系重合体層を用いるため、熱収縮性が良好で、各種包装材料として好適に用いられ、今後の用途拡大に大きな期待が寄せられている。

例えば、被包装物を食肉類とする時は、熱収縮性が良好で、食肉類とぴったりと密着して包装されるため、経時による肉汁等の発生がおさえられ、こうした面でも本発明のものは特別な効果が

を得た。このフィルムの同条件での熱収縮率は第1図縦線に示す通りであった。

この図からも明らかなように本発明に係る実施例のものは、熱収縮率において比較例に比べ5〜10%程度と良好な値を示した。こうしたチューブ状フィルムを所定の寸法にシール、カットし袋状として、その中に食肉類を入れ、入り口をヒートシールして熱収縮せしめたところ、食肉類とチューブ状フィルムとがぴったりと密着しており、経時による肉汁の発生がおさえられた。これに対し比較例のものを用い同様に包装を行ったところ、この包装物はぴったりと密着はしているけれど、実施例程良好でなく、こうした点でも本発明の効果がうかがえる。

<実施例2>

外層から順に定性低密度ポリエチレンを含む樹脂層、ナイロン6-66共重合体75重量%と非晶質系ポリアミド樹脂25重量%を含有するポリアミド系重合体層、エチレン含有量44セル%、けん化度99%以上のエチレン-酢酸ビニル共重

期待できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は温度と熱収縮率の関係を示すグラフである。

特許出願人

グンゼ株式会社

代表者 遠藤 謙太郎



第 1 図

